

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329734

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

---

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

---

(21)Application number : 10-139509

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : SATO YOSHIHARU  
OGATA TOMOYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 10 57888 Priority date : 10.03.1998 Priority country : JP

---

### (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white organic electroluminescent element having high luminous efficiency and improved stability.

SOLUTION: This light emitting element comprises at least: a hole transport layer sandwiched between a positive electrode and a negative electrode, a light emitting layer, and a hole blocking layer on a substrate, wherein the light emitting layer contains an aromatic amine compound having a maximum fluorescence wavelength in a range of 400 to 500 nm, the ionization potential of the hole transport layer is larger than that of the light emitting layer by 0.1 eV or more, the ionization potential, of the hole blocking layer is larger than that of the light emitting layer by 0.2 eV or more, and at least the light emitting layer contains a fluorochrome whose maximum fluorescent wavelength is in a range of 550 to 650 nm.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to organic electroluminescence devices. It is related with the organic electroluminescence devices which doped the specific fluorochrome to the luminous layer which contains a specific aromatic amine in detail. Since the organic electroluminescence devices of this invention can attain white luminescence of high luminous efficiency and its stability is improving, the application to the light source which employed the feature as a flat-panel display, a multicolor display device, or a field emitter efficiently is expected.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although what doped Mn which is an emission center, and rare earth elements (Eu, Ce, Tb, Sm, etc.) is common to ZnS, CaS, SrS, etc. which are the II-VI group compound semiconductor of inorganic material as a thin film type electroluminescence (EL) element conventionally The EL element produced from the above-mentioned inorganic material has the high (-200V) trouble that the cost of difficulty (especially blue) and 4 circumference drive circuits has the high formation of the need (50-1000Hz) and 2 driver voltage 3 having 1 full color alternating current drive.

[0003] However, development of the EL element using the organic thin film came to be performed in recent years for improvement of the above-mentioned trouble. In order to raise luminous efficiency especially, the kind of electrode is optimized for the purpose of the improvement in efficiency of carrier pouring from an electrode, and the extensive improvement of luminous efficiency is made as compared with the EL element using single crystals, such as the conventional anthracene, by development (Appl.Phys.Lett., 51 volumes, 913 pages, 1987) of the organic electroluminescence devices which prepared the electron hole transporting bed which consists of an aromatic diamine, and the luminous layer which consists of the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline. Moreover, improvement in luminous efficiency, conversion of luminescence wavelength, etc. are performed by doping fluorochromes for laser, such as a coumarin, by making the aluminum complex of 8-hydroxyquinoline into host material, for example (J. Appl.Phys., 65 volumes, 3 610 page, 1989).

[0004] Besides the electroluminescence devices using the above low-molecular material, as a material of a luminous layer Poly (p-phenylenevinylene) (Nature, 347 volumes, 539 pages, 1990), Poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (others [ / 1991 / Appl.Phys.Lett., 58 volumes, 1982 pages, and ]), Development of the electroluminescence devices using polymeric materials, such as poly (3-alkyl thiophene) (Jpn.J.Appl.Phys, 30 L 1938 pages, 1991) Development of the element (application physics, 61 volumes, 1044 pages, 1992) which mixed a low-molecular luminescent material and low-molecular electronic-transition material to macromolecules, such as a polyvinyl carbazole, is also performed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Two methods are considered in order to produce multiple color or the display device which can be displayed full color using organic electroluminescence devices. It is a method using fluorescence conversion one makes the organic electroluminescence devices which can make a blue light emit light the excitation light source, and according to green and a red fluorescence material (Proc.15th Int.Display Research Conference, 269 pages, 1995). Another is a method which combines the organic electroluminescence devices and the light filter for which light can be emitted white (JP,7-142169,A).

[0006] In multiple-color-izing by the former blue luminescence and the combination of fluorescence conversion, and a full color-ized method, the performance of blue organic electroluminescence devices, especially the life at the time of a drive are problems. an old place -- a blue light emitting device -- being related -- initial brightness 100 cd/m2 it is -- Although the life of 8000 hours is reported () [ Inorganic ] and OrganicElectroluminescence/EL 96 Berlin.ed.R.H.Mauch and H.E.Gumlich, p.95, Wissenschaft und Technik Verlag Berlin, and the loss and practical use brightness 300 cd/m2 demanded by fluorescence conversion When it thinks, the life of the present condition is inadequate.

[0007] In the method which combines latter white organic electroluminescence devices and a latter light filter, the luminous efficiency of white luminescence was a problem (the collection of the 55th Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting lecture drafts, -6,992 page of 19 p-H, the collection of the 1994; 56th Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting lecture drafts, 28 p-V -7, 1028 pages, 1995). To white luminescence, in addition to the demand to multiple-color-izing and full-color-izing, the white luminescence itself is made into display light, or there are also needs used for back lights, such as a liquid crystal display, and it can be said that the repercussion effect is large. Therefore, the further improvement examination is desired to white luminescence which should be said also by the foundations of a display device.

[0008] Although the method (JP,6-207170,A; this common No. 142169 [ seven to ] official report) which carries out the

laminating of a blue luminous layer, a green luminous layer, and the red luminous layer was indicated until now in order to attain white luminescence, the color gap by change of the white EL spectrum accompanying a drive, and in order that a recrystallization zone might straddle two or more layers, there was a trouble of a low in luminous efficiency. When it is polymer, the control of an impurity of the present condition is [ difficult hatchet luminous efficiency and drive stability ] far, although it is possible to dope each fluorochrome of blue, green, and red simultaneously in a luminous layer and white is easily obtained by mixing the fluorochrome of each color in the stage of application liquid adjustment in applied type polymer, in order to solve this point (Appl.Phys.Lett., 64 volumes, 815 pages, 1994) from practical use. Although it is possible to dope the fluorochrome of each color in a luminous layer host by the vacuum deposition method using low-molecular, since the evaporation rate of many sources of vacuum evaporation is controlled simultaneously and the amount of dopes of each fluorochrome is adjusted, considering actual production, it must be said that it is very difficult.

[0009] As mentioned above, from the white light emitting device, the simplest possible lamination, for example, a luminous layer, is a monolayer, and its luminous efficiency is high, a white color gap cannot occur easily, and, moreover, the stable property is searched for at the time of a drive. Luminous efficiency of this invention is high, and it aims at offering the white organic electroluminescence devices which improved.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of inquiring wholeheartedly in view of this actual condition, by making the luminous layer containing a specific aromatic amine dope a specific fluorochrome, and specifying the relative relation of the ionization potential of an electron hole transporting bed, a luminous layer, and an electron hole blocking layer, this invention persons find out that the above-mentioned technical problem can be solved, and came to complete this invention.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Namely, the electron hole transporting bed by which the summary of this invention was pinched by an anode plate and cathode on the substrate, They are the organic electroluminescence devices which contain a luminous layer and an electron hole blocking layer at least. The aromatic-amine compound which has fluorescence maximum-wave length in the range this luminous layer of whose is 400-500nm is contained. The ionization potential of an electron hole transporting bed is larger than the ionization potential of a luminous layer 0.1eV or more. The ionization potential of an electron hole blocking layer is larger than the ionization potential of a luminous layer 0.2eV or more, and it is in the organic electroluminescence devices characterized by fluorescence maximum-wave length making a luminous layer contain at least the fluorochrome in the range which is 550-650nm.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the organic electroluminescence devices of this invention are explained, referring to a drawing. the cross section showing typically the example of structure of the general organic electroluminescence devices by which drawing 1 is used for this invention -- it is -- 1 -- in an electron hole transporting bed and 5, a luminous layer and 6 express an electron hole blocking layer, and, as for a substrate and 2, 8 expresses [ an anode plate and 4 ] cathode respectively A substrate 1 serves as a base material of organic electroluminescence devices, and the board of a quartz or glass, a metal plate, a metallic foil and plastic film, a sheet, etc. are used. The board of transparent synthetic resin, such as a glass plate, and polyester, a polymethacrylate, a polycarbonate, a polysulfone, is especially desirable. When using a synthetic-resin substrate, it is necessary to care about gas barrier nature. Since organic electroluminescence devices may deteriorate by the open air which passed the substrate when the gas barrier nature of a substrate is too small, it is not desirable. For this reason, the method of preparing a precise silicon oxide etc. at least in one side of a synthetic-resin substrate, and securing gas barrier nature is also one of the desirable methods.

[0013] Although an anode plate 2 is formed on a substrate 1, an anode plate 2 plays the role of the hole injection to an electron hole transporting bed. This anode plate is usually constituted by conductive polymers, such as halogenation metals, such as metallic oxides, such as an oxide of metals, such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium, and platinum, an indium, and/or tin, and copper iodide, carbon black or poly (3-methylthiophene), polypyrrole, and the poly aniline, etc. Formation of an anode plate 2 is usually performed in many cases by the sputtering method, the vacuum deposition method, etc. Moreover, in the case of particles, such as metal particles, such as silver, and copper iodide, carbon black, a conductive metallic-oxide particle, a conductive polymer impalpable powder, etc., it can distribute in a suitable binder resin solution, and an anode plate 2 can also be formed by applying on a substrate 1. Furthermore, a thin film can be formed on the direct substrate 1 by electrolytic polymerization, or on a substrate 1, in the case of a conductive polymer, a conductive polymer can be applied, and it can also form an anode plate 2 (Appl.Phys.Lett., 60 volumes, 2711 pages, 1992). By different matter, a laminating is carried out and an anode plate 2 can also be formed. The thickness of an anode plate 2 changes with transparency to need. When transparency is needed, it is desirable to usually make the permeability of the light into 80% or more preferably 60% or more, and 5-1000nm of thickness is usually about 10-500nm preferably in this case. When opaque and good, even when an anode plate 2 is the same as a substrate 1, it is good. Furthermore, it is also possible to carry out the laminating of the different electrical conducting material on the above-mentioned anode plate 2.

[0014] The electron hole transporting bed 4 is formed on an anode plate 2. As conditions required of the material of an electron hole transporting bed, the hole-injection efficiency from an anode plate is high, and it is required to be the material which can convey the poured-in electron hole efficiently. For that purpose, from the light of the light, ionization potential is small, transparency is high, hole mobility is large, it excels in stability further, and, moreover, it is required that it should be hard to generate the impurity used as a trap at the time of manufacture and use. When the application for a mounted display is considered in addition to the above-mentioned general demand, thermal resistance is further required of an element. Therefore,

the material which has the value of 85 degrees C or more as Tg is desirable.

[0015] The aromatic diamine compound which connected the third class aromatic-amine units, such as 1 and 1-screw (4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane, as such an electron hole transportation material, for example (JP,59-194393,A), The aromatic amine which two or more fused aromatic rings replaced by the nitrogen atom including two or more tertiary amines represented with a 4 and 4'-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (JP,5-234681,A), The aromatic triamine which has starburst structure with the derivative of triphenyl benzene (U.S. Pat. No. 4,923,774 specification), N and N'-diphenyl - Aromatic diamines, such as the N and N'-screw (3-methylphenyl) biphenyl -4 and a 4'-diamine (U.S. Pat. No. 4,764,625 specification), As the whole molecule, a triphenylamine derivative unsymmetrical in three dimensions (JP,4-129271,A), The compound which the aromatic diamino machine replaced by the pyrenyl machine (JP,4-175395,A), The aromatic diamine which connected the third class aromatic-amine unit by the ethylene (JP,4-264189,A), The aromatic diamine which has styryl structure (JP,4-290851,A), What connected the aromatic tertiary-amine unit with the thiophene machine (JP,4-304466,A), Starburst type aromatic triamine (JP,4-308688,A), What connected the tertiary amine with the benzyl phenyl compound (JP,4-364153,A) and the fluorene machine (JP,5-25473,A), A triamine compound (JP,5-239455,A), a screw dipyrindyl amino biphenyl (JP,5-320634,A), N, N, and N-triphenylamine derivative (JP,6-1972,A), The aromatic diamine which has phenoxazine structure (JP,7-138562,A), A diamino phenyl phenanthridine derivative (JP,7-252474,A), A silazane compound (U.S. Pat. No. 4,950,950 specification), a SHIRANAMIN derivative (JP,6-49079,A), a phosphamine derivative (JP,6-25659,A), a Quinacridone compound, etc. are mentioned. These compounds may be used independently, and if needed, it may mix respectively and they may be used.

[0016] In addition to the above-mentioned compound, as a material of an electron hole transporting bed, a polyvinyl carbazole and polysilane (Appl.Phys.Lett., 59 volumes, 2760 pages, 1991), Poly force FAZEN (JP,5-310949,A), a polyamide (JP,5-310949,A), A polyvinyl triphenylamine (JP,7-53953,A), the macromolecule which has a triphenylamine skeleton (JP,4-133065,A), the macromolecule (Synthetic Metals -- 55-57 volumes) which connected the triphenylamine unit by the methylene group etc. Polymeric materials, such as a polymethacrylate (J. Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 21 volumes, 969 pages, 1983) containing an aromatic amine, will be mentioned in 4163 pages and 1993.

[0017] The electron hole transporting bed 4 is formed by carrying out the laminating of the above-mentioned electron hole transportation material on the aforementioned anode plate 2 by the applying method or the vacuum deposition method. In the case of the applying method, additives which do not become a hole trap according to a kind or two sorts or more, and the need about electron hole transportation material, such as a binder resin and an application nature improvement agent, are added, it dissolves, an application solution is prepared, and it applies on an anode plate 2 by methods, such as the spin coat method, and it dries and the electron hole transporting bed 4 is formed. A polycarbonate, a polyarylate, polyester, etc. are mentioned as a binder resin. Since it will reduce hole mobility if a binder resin has many additions, its fewer one is desirable and its 50 or less % of the weight is usually desirable.

[0018] After paying electron hole transportation ingredients to the crucible installed in the vacuum housing and exhausting the inside of a vacuum housing to about 10 - 4Pa with a suitable vacuum pump, in the case of a vacuum deposition method, a crucible is heated, electron hole transportation material is evaporated in it, and the electron hole transporting bed 4 is made to form on the anode plate 2 on the substrate 1 which faced each other with the crucible and was placed. When forming the electron hole transporting bed 4, a low-battery drive can be enabled by doping the metal complex of an aromatic carboxylic acid and/or a metal salt (JP,4-320484,A), a benzophenone derivative and a thio benzophenone derivative (JP,5-295361,A), and fullerene (JP,5-331458,A) by 10-3 - 10% of the weight of concentration, and making the electron hole as a free carrier generate as an acceptor further. 10-300nm of thickness of the electron hole transporting bed 4 is usually 30-100nm preferably. Thus, in order to form a thin film uniformly, generally a vacuum deposition method is used well.

[0019] In order to raise contact of an anode plate 2 and the electron hole transporting bed 4, as shown in drawing 3, it is possible to form the anode plate buffer layer 3. A thin film with it can be formed, stability, i.e., the melting point, and a glass transition temperature are thermally high, and 100 degrees C or more are required as 300 degrees C or more and a glass transition temperature as the melting point. [ the good contact to an anode plate and ] [ uniform as conditions required of the material used for an anode plate buffer layer ] Furthermore, it is mentioned that ionization potential is low and the hole injection from an anode plate is easy and that hole mobility is large. Until now for this purpose A porphyrin derivative and a phthalocyanine compound (JP,63-295695,A), Starburst type aromatic triamine (JP,4-308688,A), A hydrazone compound (JP,4-320483,A), the aromatic diamine derivative of alkoxy substitution (JP,4-220995,A), A p-(9-anthryl)-N and N-G p-tolyl aniline (JP,3-111485,A), A poly thienylene vinylene and Polly p-phenylenevinylene (JP,4-145192,A), Organic compounds, such as the poly aniline (refer to Appl.Phys.Lett., 64 volumes, 1245 pages, and 1994) Metallic oxides (9 or 43rd applied-physics relation union lecture meeting and 27 a-SY-1996), such as a spatter carbon film (JP,8-31573,A), and a banazin-san ghost, a ruthenium oxide, a molybdenum oxide, are reported.

[0020] A porphyrin compound or a phthalocyanine compound is mentioned as a compound often used as the above-mentioned anode plate buffer-layer material. These compounds may have the central metal and the thing of a non-metal is sufficient as them. It is :porphins [ to which the following compounds are mentioned as an example of these desirable compounds ] 5, 10, and 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphins 5, 10, and 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin cobalt (II).

5, 10, 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin copper (II)

5, 10, 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin zinc (II)

5, 10, 15, and 20-tetrapod phenyl - 21H and 23H-porphin vanadium (IV) Oxides 5, 10, and 15, 20-tetrapod (4-pyridyl) - The 21H and 23H-porphins 29H and 31H - Phthalocyanine -- Copper -- (-- II --) -- Phthalocyanine -- Zinc -- (-- II --) --

Phthalocyanine -- CHITANFUTAROSHIANINOKISHIDO -- Magnesium -- Phthalocyanine -- Lead -- Phthalocyanine -- Copper

-- (-- II --) -- Four -- Four -- ' -- Four -- " -- Four -- ' -- ' -- ' -- Tetraaza One - 29 -- H -- 31 -- H - Phthalocyanine -- [ -- 0021 -- ]

Although thin film formation is possible also for the case of an anode plate buffer layer like an electron hole transporting bed, in the case of an inorganic substance, a spatter, an electron-beam-evaporation method, and a plasma CVD method are used further. 3-100nm of thickness of the anode plate buffer layer 3 formed as mentioned above is usually 10-50nm preferably.

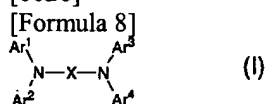
[0022] A luminous layer 5 is formed on the electron hole transporting bed 4. A luminous layer 5 is formed from the compound which carries out white luminescence by making the electron hole conveyed in inter-electrode [ which was able to give electric field ] by passing the electron hole transporting bed poured in from the anode plate 2, and the electron conveyed by passing the electron hole blocking layer 6 poured in from cathode 8 recombine efficiently. For that purpose, to be the compound which the impurity which combines both electron hole transportability and electronic transportability, hole mobility and electron mobility are large, is moreover further excellent in stability, and serves as a trap cannot generate easily at the time of manufacture and use is demanded.

[0023] In this invention, a luminous layer can enable efficient white luminescence, when the fluorescence maximum-wave length in a distributed state or a dilute-solution state makes the fluorochrome in the range which is 550-650nm contain 0.1 to 10% of the weight to the above-mentioned host material by making into host material the aromatic-amine compound in the range whose fluorescence maximum-wave length in a thin film state is 400-500nm. This is explained using the CIE chromaticity-coordinate view (JISZ8701) shown in drawing 4. White luminescence is expressed in the field centering on the white point ( $x=y=1/3$ ) shown by W in drawing. Luminescence of blue host material which has fluorescence maximum-wave length in 400-500nm is located in the field of bluish green, blue, and purple-blue by drawing 4. On the other hand, luminescence of the fluorochrome for doping whose fluorescence maximum-wave length is 550-650nm corresponds to the field of the yellowish green in drawing, yellow, a sour orange, and red. For example, if the thing of b points is combined as dope coloring matter when using the thing of a points as a host material of purple-blue color luminescence, the color expressed with ab line by additive mixture of colors will be attained, and luminescence of a white field will be obtained by adjusting the amount of dopes. Similarly, if the thing of d points is chosen as the thing of c points, and dope coloring matter as a blue host material, cd line which crosses a white field broadly will be obtained, and the white light emitting device which is gently dependent on doping concentration dependence will be attained. The same is said of ef line and ef line.

[0024] In this invention, a fluorescence nature aromatic-amine compound is used as a blue host material which fulfills the above-mentioned conditions. Although the attempt using an aromatic-amine compound as a luminous layer of electron hole transportability is made also conventionally Do not prepare an electron hole transporting bed between anode plates, or (Jpn.J.Appl.Phys., 32 L 917 pages, 1993), The ionization potential of a luminous layer was not higher than the ionization potential of an electron hole transporting bed (Jpn.J.Appl.Phys., 35 volumes, 4819 pages, 1996), and the luminous efficiency of an element was also low for writing, and only the low blue light emitting device of stability was obtained. In this invention, in order to use the aromatic-amine compound of electron hole transportability effectively as a luminous layer, it found out that it was suitable to use the fluorescence nature aromatic amine which has ionization potential smaller 0.1eV or more than the ionization potential of an electron hole transporting bed. Preventing quenching in the anode plate of the exciton by raising the electron hole concentration in the luminous layer at the time of element energization and the reunion within a luminous layer according to this element structure is attained simultaneously.

[0025] Although the further limit cannot be found in an aromatic-amine compound as a luminous layer material in the organic electroluminescence devices of this invention as long as the relation of ionization potential with an electron hole transporting bed is filled, when crystallization prevention of a luminous layer and thermal stability are taken into consideration, it is desirable to have a high glass transition temperature (Tg). It is useful to contain the third class nitrogen atom which has at least one fused aromatic ring machine as a substituent as an aromatic-amine compound which has high Tg. It is still more desirable to be chosen out of the aromatic-amine compound by which the aromatic amine contained in a luminous layer is expressed with the following general formula (I) or (II) from this.

[0026]



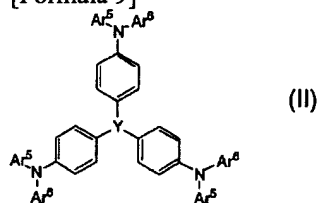
[0027] In the aforementioned general formula (I) preferably X The bivalent benzene ring which may have the substituent respectively, a naphthalene ring, An anthracene ring, binaphthyl, a fluorene ring, a phenanthrene ring, a pyrene ring, An acridine ring, a phenazine ring, a phenanthridine ring, a phenanthroline ring, A bipyridyl ring and a biphenyl are shown. as the aforementioned substituent A halogen atom; methyl group, alkyl group [ of the carbon numbers 1-6, such as an ethyl group, ]; -- alkenyl machine [ such as a vinyl group, ]; -- a methoxycarbonyl group -- The alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-6, such as an ethoxycarbonyl machine; dialkylamino machines, such as aryloxy group; diethylamino machines, such as an alkoxy-group; phenoxy machine of the carbon numbers 1-6, such as a methoxy machine and an ethoxy basis, and a benzyloxy machine, and a diisopropylamino machine, are shown. As the aforementioned substituent, a methyl group, a phenyl group, and a methoxy machine are mentioned especially preferably.

[0028] Ar1 Or Ar4 You may have the substituent respectively independently respectively preferably. A phenyl group, a biphenyl machine, a naphthyl group, an anthryl machine, a phenan tolyl group, A pyrenyl machine, a BIRIJIRU machine, a triazyl machine, a pyrazyl machine, a quinoxalyl machine, a thienyl group -- being shown -- as the aforementioned substituent -- alkenyl machines of the carbon numbers 1-6, such as a halogen atom; methyl group and an ethyl group, such as an alkyl group; vinyl

group, --; methoxycarbonyl group -- The alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-6, such as an ethoxycarbonyl machine; dialkylamino machines, such as aryloxy group; diethylamino machines, such as an alkoxy-group; phenoxy machine of the carbon numbers 1-6, such as a methoxy machine and an ethoxy basis, and a benzyloxy machine, and a diisopropylamino machine, are shown. As the aforementioned substituent, a methyl group, a phenyl group, and a methoxy machine are mentioned especially preferably.

[0029]

[Formula 9]



[0030] In the aforementioned general formula (II), Y is chosen from the trivalent benzene ring replaced by the nitrogen atom or 1 and 3, and 5-grades. Ar5 And Ar6 You may have the substituent respectively independently respectively preferably. A phenyl group, a biphenyl machine, a naphthyl group, an anthryl machine, a phenan tolyl group, A pyrenyl machine, a pyridyl machine, a triazyl machine, a pyrazyl machine, a quinoxalyl machine, a thienyl group -- being shown -- as the aforementioned substituent -- alkenyl machines of the carbon numbers 1-6, such as a halogen atom; methyl group and an ethyl group, such as an alkyl group; vinyl group, --; methoxycarbonyl group -- The alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-6, such as an ethoxycarbonyl machine; dialkylamino machines, such as aryloxy group; diethylamino machine; diisopropylamino machines, such as an alkoxy-group; phenoxy machine of the carbon numbers 1-6, such as a methoxy machine and an ethoxy basis, and a benzyloxy machine, are shown. As the aforementioned substituent, a methyl group, a phenyl group, and a methoxy machine are mentioned especially preferably.

[0031] In this invention, according to the molecular structure shown in the aforementioned general formula (I) or a general formula (II), Tg can be made into 85 degrees C or more, it is possible to give the amorphous thin film which is not easily crystallized by this heat-resistant improvement, and the counter diffusion of the molecule between an electron hole transporting bed, an electronic transporting bed, etc. can fully be suppressed also under the elevated temperature of 85 degrees C or more. Moreover, the luminous layer which can also make ionization potential smaller 0.1eV or more than that of an electron hole transporting bed, and has the fluorescence maximum to the wavelength field which is 400-500nm can be designed. Although the desirable example of an aromatic-amine compound expressed with the aforementioned general formula (I) and (II) is shown in Table 1 or 5, it is not limited to these.

[0032]

[Table 1]

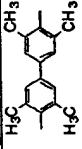




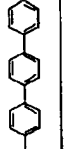




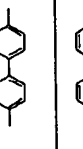




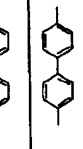

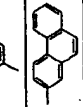

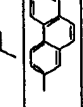
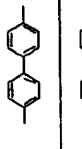




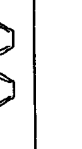









表-1

号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-1)					
(I-2)					
(I-3)					
(I-4)					
(I-5)					
(I-6)					
(I-7)					

[0033]

[Table 2]

表-2

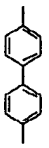

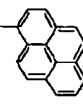

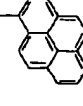
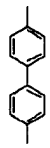

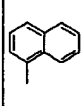

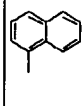
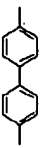

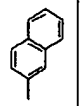

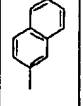
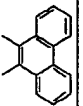

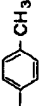

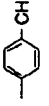
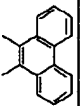

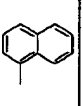

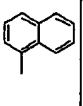
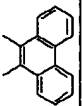

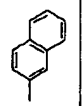

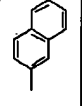
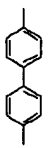
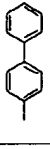
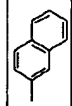
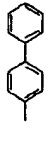
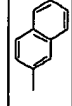
番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>
(1-8)					
(1-9)					
(1-10)					
(1-11)					
(1-12)					
(1-13)					
(1-14)					

[0034]

[Table 3]



表-3

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-15)					
(I-16)					
(I-17)					
(I-18)					
(I-19)					
(I-20)					
(I-21)					

[0035]  
[Table 4]

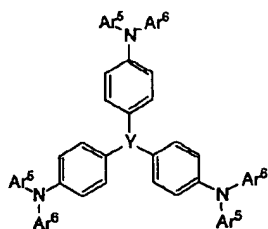
表-4

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-22)					
(I-23)					
(I-24)					
(I-25)					
(I-26)					
(I-27)					
(I-28)					

[0036]

[Table 5]

表-5



番号	Ar <sup>5</sup>	Ar <sup>6</sup>	Y
(II-1)			
(II-2)			
(II-3)			
(II-4)			
(II-5)			
(II-6)			
(II-7)			
(II-8)			
(II-9)			
(II-10)			
(II-11)			

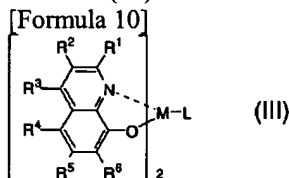
[0037] These compounds may be used independently, and if needed, it may mix respectively and they may be used. As a fluorochrome doped by the luminous layer by making the aforementioned aromatic-amine compound into host material, the fluorescence maximum-wave length in a distributed state or a dilute-solution state should just be a fluorochrome in the range which is 550-650nm. A distributed state or a dilute-solution state means the density range to which concentration quenching of a fluorochrome does not happen, and is usually 10 or less % of the weight here. The naphthalene derivative which makes rubrene representation as coloring matter which has yellow fluorescence from yellowish green, for example (JP,4-335087,A), As a peri MIDON derivative (JP,4-320485,A) and an orange fluorochrome A benzo thioxanthene derivative (JP,5-222362,A), DCM coloring matter (JP,63-264692,A), rhodamine coloring matter, etc. as a red fluorochrome Perylene pigments, such as an azabenzthioxanthene derivative (Japanese-Patent-Application-No. No. 88172 [ nine to ] specification), phenoxazone, DCJ coloring matter (Chem.Funct.Dyes, Proc.Int.Symp., 2nd1992, 536 pages), and RUMOGEN F red, etc. are mentioned. With doping the above-mentioned fluorochrome in 0.1 - 10% of the weight of a density range into blue host material, desired white luminescence can be obtained by adding luminescence from dope coloring matter to luminescence from host material.

[0038] It is also effective to dope further the fluorochrome which has fluorescence maximum-wave length in the thin state to 400-500nm, and to add it to it, in order to take white balance, and in order to raise luminous efficiency. As dope coloring matter used for this purpose, condensation polycyclic aromatic rings (JP,5-198377,A), such as a perylene, a coumarin derivative, a naphthalic-acid imide derivative (JP,4-320486,A), an aromatic-amine derivative (JP,8-199162,A), etc. are mentioned, for example. As for the rate which these dope coloring matter contains into host material, it is desirable that it is in 0.1 - 10% of the weight of the range. A 400-500 above-mentionednm fluorochrome may be uniformly doped in a luminous layer, and may be doped partially. As a method of performing the above-mentioned doping by the vacuum deposition method, there are a method by vapor codeposition and the method of mixing the source of vacuum evaporation by predetermined concentration beforehand. In addition, if it is above-mentioned doping concentration within the limits, the ionization potential of host material will not change with doping.

[0039] Although it is uniformly doped in the direction of thickness of a luminous layer when each above-mentioned dopant is doped in a luminous layer, in the direction of thickness, there may be a concentration distribution or it may be partially doped by the luminous layer. For example, it may dope only near the interface with an electron hole transporting bed, or you may dope near the electron hole blocking-layer interface conversely. A luminous layer 5 is formed by carrying out a laminating on the electron hole transporting bed 4 by the applying method or the vacuum deposition method like the electron hole transporting bed 4. However, in the case of the applying method, it is necessary to use the solvent in which the electron hole transporting bed by which thin film formation has already been carried out is not dissolved. 5-300nm of thickness of a luminous layer 5 is usually

10-100nm preferably. Thus, in order to form a thin film uniformly, generally a vacuum deposition method is used well.

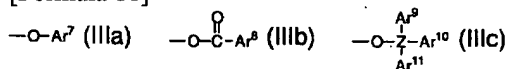
[0040] The electron hole blocking layer 6 is formed on a luminous layer 5. The electron hole blocking layer 6 is formed from the compound which can convey efficiently the role which prevents reaching cathode in the electron hole where it moves from a luminous layer, and the electron poured in from cathode in the direction of a luminous layer 5. Since electron mobility is high and hole mobility shuts up a low thing and an electron hole in a luminous layer efficiently as physical properties for which the material which constitutes an electron hole blocking layer is asked, it is necessary to have the value of ionization potential larger 0.2eV or more than the ionization potential of a luminous layer. Since an electron hole transporting bed consists of material without electronic transport capacity, an electron hole blocking layer shuts up an electron hole and an electron in a luminous layer, and has the function which raises luminous efficiency. It is the mixed ligand complex expressed with the following general formulas (III) as an electron hole blocking-layer material which fulfills such conditions, and [0041].



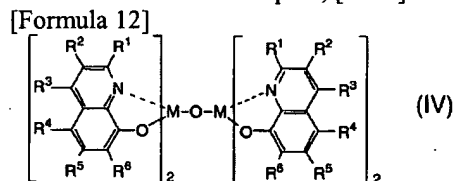
[0042] the inside of a formula, R1, or R6 -- respectively -- becoming independent -- a hydrogen atom and a halogen atom -- An alkyl group, an aralkyl machine, an alkenyl machine, an allyl group, a cyano group, the amino group, An acyl group, an alkoxy carbonyl group, a carboxyl group, an alkoxy group, An alkyl sulfonyl machine, alpha-halo alkyl group, a hydroxyl group, the amide group that may have the substituent, the general formula (IIIa) expressing the aromatic heterocycle machine which may have the aromatic-hydrocarbon machine or substituent which may have the substituent, and M's showing aluminum atom or Ga atom, and showing L below -- or (IIIb) (IIIc) One of bases is expressed.

[0043]

[Formula 11]

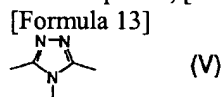


[0044] (Z expresses the atom of either Si, germanium or Sn among a formula, and Ar9 or Ar10 expresses respectively independently the aromatic-hydrocarbon machine or aromatic heterocycle machine which may have the substituent respectively) The 2 nucleus metal complex, [0045] which are expressed with the following general formulas (IV)



[0046] the inside of a formula, R1, or R6 -- respectively -- becoming independent -- a hydrogen atom and a halogen atom -- An alkyl group, an aralkyl machine, an alkenyl machine, an allyl group, a cyano group, the amino group, An acyl group, an alkoxy carbonyl group, a carboxyl group, an alkoxy group, Expressing the aromatic heterocycle machine which may have the aromatic-hydrocarbon machine or substituent which may have an alkyl sulfonyl machine, alpha-halo alkyl group, the hydroxyl group, the amide group that may have the substituent, and the substituent, M shows aluminum atom or Ga atom.

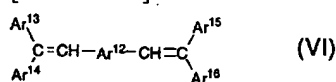
The compound, [0047] which \*\*\*\*\* at least 1, 2, and 4-triazole ring shown with the following structure expressions (IV)



[0048] The styryl compound shown by the following general formulas (V) is mentioned.

[0049]

[Formula 14]



[0050] (Ar12 expresses among a formula the bivalent aromatic-hydrocarbon machine or bivalent aromatic heterocycle machine which may have the substituent respectively, and Ar13 or Ar16 expresses respectively independently the aromatic-hydrocarbon machine or aromatic-hydrocarbon machine which may have the substituent respectively)

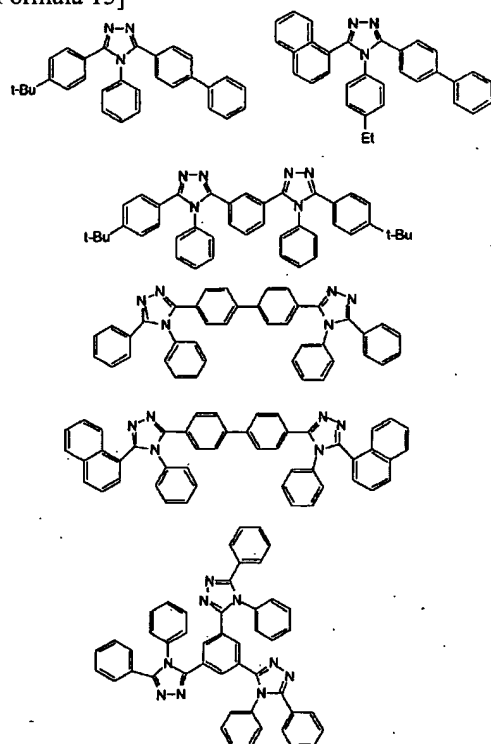
As an example of a mixed ligand complex shown by the aforementioned general formula (III), screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (phenolate) aluminum, a screw (2-methyl-8-kino RINORATO (ORUTO-cresolate) aluminum --) Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (meta--cresolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (Para-cresolate) aluminum,

Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (ortho-phenylphenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (meta-phenylphenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (para-phenylphenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2,3-dimethylphenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 4, 6-trimethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (1-NAFUTORATO) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2-NAFUTORATO) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl SHIRANORATO) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl germanium NORATO) aluminum, Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (tris (4, 4, - biphenyl) SHIRANORATO) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) (ortho-phenylphenolate) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) (para-phenylphenolate) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) (meta-phenylphenolate) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum, Screw (2-methyl-4-ethyl-8-kino RINORATO) (Para-cresolate) aluminum, Screw (2-methyl-4-methoxy-8-kino RINORATO) (para-phenylphenolate) aluminum, Screw (2-methyl-5-cyano-8-kino RINORATO) (ORUTO-cresolate) aluminum, Screw (2-methyl-6-trifluoromethyl-8-kino RINORATO) (2-NAFUTORATO) aluminum, A screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (phenolate) gallium, a screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (ORUTO-cresolate) gallium, A screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (para-phenylphenolate) gallium, A screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (1-NAFUTORATO) gallium, A screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2-NAFUTORATO) gallium, a screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl SHIRANORATO) gallium, a screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (tris (4 and 4-biphenyl) SHIRANORATO) gallium, etc. are mentioned. Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (2-NAFUTORATO) aluminum and screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl SHIRANORATO) aluminum are mentioned especially preferably.

[0051] As an example of a 2 nucleus metal complex expressed with the aforementioned general formula (IV), screw (2-methyl-8-KINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum, Screw (2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(2, 4-dimethyl-8-kino RINORATO) aluminum, Screw (4-ethyl-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(4-ethyl-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum, Screw (2-methyl-4-methoxy kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(2-methyl-4-methoxy kino RINORATO) aluminum, Screw (5-cyano-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(5-cyano-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum, Screw (5-chloro-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(5-chloro-2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum, Screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-kino RINORATO) aluminum etc. is mentioned. Screw (2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum-mu-OKISO-screw-(2-methyl-8-kino RINORATO) aluminum is mentioned especially preferably. The example of a compound of \*\*\*\*\* (ing) at least 1, 2, and 4-triazole ring expressed with the aforementioned structure expression (V) is shown below.

[0052]

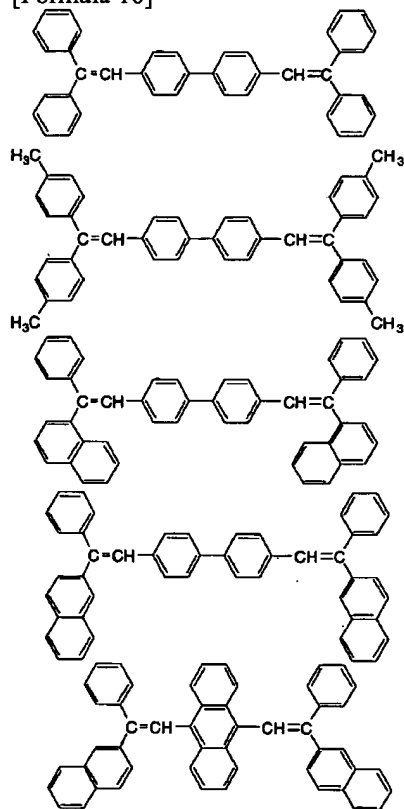
[Formula 15]



[0053] As an example of a styryl compound expressed with the aforementioned general formula (VI), the distyrylbiphenyl derivative which shows a structure expression is listed, for example to below.

[0054]

[Formula 16]



[0055] 0.3-100nm of thickness of the electron hole blocking layer 6 is usually 0.5-30nm preferably. Although an electron hole blocking layer can also be formed by the same method as an electron hole transporting bed, a vacuum deposition method is usually used. It is possible to form the electronic transporting bed 7 between the electron hole blocking layer 6 and cathode 8 for the purpose of raising the luminous efficiency of an element further. The electronic transporting bed 7 is formed from the compound which can convey efficiently the electron poured in from cathode in inter-electrode [ which was able to give electric field ] in the direction of the electron hole blocking layer 6. An electronic transporting bed has the effect which prevents spreading the exciton generated by the reunion in a luminous layer, and quenching in cathode 8. It is required to be the compound which can convey efficiently the electron into which the electron-injection efficiency from cathode 8 has high electron mobility, and was highly poured as an electronic transportability compound used for the electronic transporting bed 7.

[0056] As a material which fulfills such conditions, metal complexes, such as an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline (JP,59-194393,A), The metal complex of a 10-hydroxy BENZO [h] quinoline (JP,6-322362,A), An OKISA diazole derivative (JP,2-216791,A), a distyrylbiphenyl derivative (JP,3-231970,A), A SHIRORU derivative (JP,9-87616,A), 3, or a 5-hydroxy flavone metal complex (Appl.Phys.Lett., 71 volumes, 3338 pages, 1997), A bends oxazole metal complex (JP,6-336586,A), a benzothiazole metal complex (JP,9-279134,A), Tris benzimidazolyl benzene (U.S. Pat. No. 5,645,948 specification), A quinoxaline compound (JP,6-207169,A), a phenanthroline derivative (JP,5-331459,A), 2-t-butyl -9, 10-N, and N'-dicyano anthraquinone diimine (Phys.Stat.Sol. (a), 142 volumes, 489 pages, 1994), n type hydrogenation amorphous carbonization silicon, n type zinc sulfide, n type zinc selenide, etc. are mentioned. 5-200nm of thickness of the electronic transporting bed 7 is usually 10-100nm preferably.

[0057] Cathode 8 plays the role which pours an electron into the electronic transporting bed 7. Although the material used as cathode 8 can use the material used for the aforementioned anode plate 2, in order to perform an electron injection efficiently, the low metal of a work function is desirable and suitable metals or those alloys, such as tin, magnesium, an indium, calcium, aluminum, and silver, are used. As an example, low work function alloy electrodes, such as a magnesium-silver alloy, a magnesium-indium alloy, and an aluminum-lithium alloy, are mentioned.

[0058] Furthermore, it is the effective method of raising the efficiency of element to insert ultra-thin films (0.1-5nm), such as alkali metal compounds, such as LiF and Li<sub>2</sub>O, and an alkaline-earth halogenide, in the interface of cathode, a luminous layer, or an electronic transporting bed (Appl.Phys.Lett., 70 volumes, 152 pages, 1997;IEEE Trans.Electron.Devices, 44 volumes, 1245 pages, the 1997; Japanese-Patent-Application-No. No. 86662 [ nine to ] specification). The thickness of cathode 8 is usually the same as that of an anode plate 2. It increases the stability of an element that a work function carries out the laminating of the stable metal layer to the atmosphere further highly on this in order to protect the cathode which consists of a low work

function metal. For this purpose, metals, such as copper, aluminum, silver, nickel, chromium, gold, and platinum, are used. [0059] In addition, it is also possible to carry out a laminating to the order of cathode 8, the electronic transporting bed 7, a luminous layer 5, the electron hole transporting bed 4, and an anode plate 2 on structure contrary to drawing 1, i.e., a substrate, and at least one side is able to prepare the organic electroluminescence devices of this invention between two substrates with high transparency, as mentioned already. It is also possible similarly to carry out a laminating to structure contrary to the aforementioned class composition shown in drawing 2 and drawing 3. According to the organic electroluminescence devices of this invention, luminous efficiency is high, white luminescence excellent in stability is obtained, it functions as the back light light source it is not only useful as a display device of a direct viewing type, but, and it is also still more possible to produce a full color display device by combining with a light filter.

[0060]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the publication of the following examples, unless the summary is exceeded.

It exhausted using the oil diffusion pump until it installed in the vacuum evaporation system and the degree of vacuum in equipment was set to  $2 \times 10^{-6}$  or less Torr, after ultrasonic cleaning and pure water performed the example of reference 1 glass substrate by rinsing and isopropyl alcohol and the acetone performed dryness, and UV / ozone washing with ultrasonic cleaning and dryness nitrogen. The instantiation compound (I-3) was put into the ceramic crucible, it heated at the tantalum line heater around a crucible, and vacuum evaporation was performed. The temperature of the crucible at this time was controlled in 200-260 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporation is  $1.8 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.3 \times 10^{-4}$  Pa), and obtained the uniform and transparent film of 82nm of thickness by the 0.3nm / [second] evaporation rate. When the ionization potential of this thin film sample was measured using the ultraviolet-rays electronic analysis apparatus (AC-1) by Riken Keiki Co., Ltd., the value of 5.06eV was shown. The maximum of the fluorescence wavelength which excited and measured this vacuum evaporation film by the mercury lamp (wavelength 350nm) was 465nm, and was blue fluorescence. moreover -- the powder sample of an instantiation compound -- SEIKO electronic company make -- when differential-thermal-analysis measurement was carried out by DSC-20, Tg showed 93 degrees C and the high value Similarly, the result which measured ionization potential, fluorescence maximum-wave length, and Tg about other instantiation compounds is shown in Table -6.

[0061]

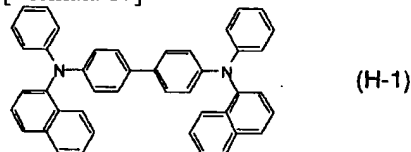
[Table 6]

表-6

化合物番号	イオン化 ポテンシャル [eV]	蛍光極大波長 [nm]	Tg [°C]
I-3	5.06	465	93
I-5	5.08	445	88
I-10	5.00	450	146
I-27	5.09	470	142
I-28	5.05	480	120

[0062] It is the 4 and 4'-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (H-1) which replaces with an instantiation compound (I-3), and is shown below as a material of an example of reference 2 electron-hole transporting bed The source of vacuum evaporation, and [0063]

[Formula 17]

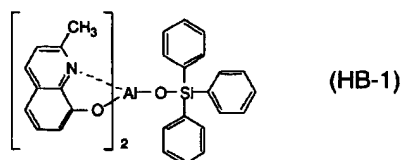


[0064] It carried out and also the vacuum evaporation film was produced like the example 1 of reference. When the ionization potential of this thin film sample was measured, the value of 5.25eV was shown.

As a material of an example of reference 3 electron-hole blocking layer, it replaced with the instantiation compound (I-3), and the screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl SHIRANORATO) aluminum complex (HB-1) shown below was made into the source of vacuum evaporation, and also the vacuum evaporation film was produced like the example 1 of reference.

[0065]

[Formula 18]



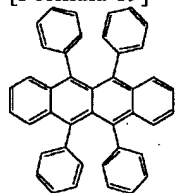
[0066] It was 5.51eV as a result of measuring the ionization potential of this thin film sample.

The organic electroluminescence devices which have the structure shown in example 1 drawing 2 were produced by the following methods. patterning of what deposited 120nm of indium stannic-acid ghost (ITO) transparent electric conduction films on the glass substrate (15ohms of sheet resistance [ Geomatec; electron beam membrane formation article; ]) was carried out to the usual photolithography technology at the stripe of 2mm width of face using hydrochloric-acid etching, and the anode plate was formed The ITO substrate which carried out pattern formation was dried by the nitrogen blow after washing in order of ultrasonic cleaning by the acetone, rinsing by pure water, and ultrasonic cleaning by isopropyl alcohol, finally ultraviolet-rays ozone washing was performed, and it installed in the vacuum evaporation system. It exhausted using the oil diffusion pump equipped with the liquid nitrogen trap until the degree of vacuum in equipment became below  $2 \times 10^{-6}$ Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa), after the oil sealed rotary pump performed rough exhaust air of the above-mentioned equipment.

[0067] As an electron hole transporting-bed material, the 4 and 4'-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (H-1) was put into the ceramic crucible, it heated at the tantalum line heater around a crucible, and vacuum evaporationo was performed. The temperature of the crucible at this time was controlled in 275-280 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo is  $1.1 \times 10^{-6}$ Torr (about  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa), and obtained the electron hole transporting bed 4 of 60nm of thickness by the 0.3nm [/second ] evaporation rate. next, the rubrene (D-1) which makes an instantiation compound (I-10) host material for a luminous layer 5, and shows a structure expression below -- a dope fluorochrome -- carrying out -- duality -- vacuum evaporationo was performed on the above-mentioned electron hole transporting bed 4 by the simultaneous vacuum deposition

[0068]

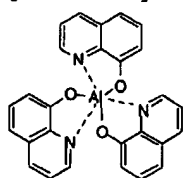
[Formula 19]



[0069] The range of the crucible temperature of the instantiation compound at this time (I-10) is 320-330 degrees C, and the crucible temperature of rubrene was controlled by 200 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo was  $1.1 \times 10^{-6}$ Torr (about  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa), it was the 0.2nm [/second ] evaporation rate of host material, and thickness was 30nm. It considers as the field which is not doped without opening the shutter of a rubrene crucible, and was made for rubrene to become 0.4 % of the weight to host material in the field of the 15nm of the first thickness in the 15nm field of the second half at this time. Then, vacuum evaporationo was performed for the screw (2-methyl-8-kino RINORATO) (triphenyl SHIRANORATO) aluminum complex (HB-1) similarly on the above-mentioned luminous layer 5 as a material of the electron hole blocking layer 6. The temperature of the crucible at this time was controlled in 180-190 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo was  $8.0 \times 10^{-7}$ Torr (about  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa), it was a 0.5nm [/second ] evaporation rate, and thickness was 20nm. Furthermore, vacuum evaporationo was performed for 8-hydroxyquinoline complex (E-1) of the aluminum shown below as a material of the electronic transporting bed 7 similarly on the above-mentioned electron hole blocking layer 6.

[0070]

[Formula 20]



[0071] The temperature of the crucible at this time was controlled in 300-310 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo was  $8.0 \times 10^{-7}$ Torr (about  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa), it was a 0.3nm [/second ] evaporation rate, and thickness was 25nm. The substrate temperature when carrying out vacuum deposition of the electronic transporting bed 7 was held from the above-mentioned electron hole transporting bed 4 to the room temperature.

[0072] The element which performed the vacuum evaporationo to the electronic transporting bed 7 is taken out from the inside of the aforementioned vacuum evaporation system in the atmosphere at once here. As a mask for cathode vacuum evaporationo, the stripe-like shadow mask of 2mm width of face It was made to stick to an element so that it may intersect perpendicularly with the ITO stripe of an anode plate 2, and it exhausted until it installed in another vacuum evaporation system and the degree of vacuum in equipment became below  $2 \times 10^{-6}$ Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) like the organic layer. Magnesium fluoride (MgF2) was



first formed on the electronic transporting bed 7 by 0.5nm thickness by 0.04nm [/second ] evaporation-rate and degree of vacuum  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr (about  $6.7 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-4}$  Pa), using a molybdenum boat as cathode 8. Next, aluminum was similarly heated by the molybdenum boat and the aluminum layer of 40nm of thickness was formed by 0.5nm [/second ] evaporation-rate and degree of vacuum  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (about  $1.6 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-4}$  Pa). Furthermore, on it, in order to raise the conductivity of cathode, similarly, the molybdenum boat was used, copper was heated, the copper layer of 40nm of thickness was formed by 0.4nm [/second ] evaporation-rate and degree of vacuum  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (about  $1.6 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-4}$  Pa), and cathode 8 was completed. The substrate temperature at the time of the vacuum evaporation of the above three-layer type cathode 8 was held to the room temperature. [0073] The organic electroluminescence devices which have the luminescence area portion of 2mmx2mm size as mentioned above were obtained. The luminescence property of this element is shown in Table -7. Setting to Table -7, luminescence brightness is 250 mA/cm<sup>2</sup>. The value in current density and luminous efficiency are 100 cd/m<sup>2</sup>. For a value, and brightness/current, voltage is the inclination of a brightness-current density property 100 cd/m<sup>2</sup> A value is shown respectively. A CIE chromaticity-coordinate value (JIS Z8701) is doubled and shown. EL spectrum is shown in drawing 5 . The luminescent color was white. The preservation stability of the element which remarkable elevation of driver voltage is not seen, and after prolonged preservation does not have the fall of luminous efficiency or brightness, either, and was stabilized by this element was acquired.

[0074]

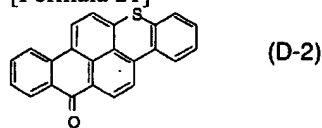
[Table 7]

表-7

	発光層材料	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	CIE 色度座標	
						x	y
実施例 1	(I-10)	9955	2.88	7.3	8	0.358	0.408
実施例 2	(I-27)	8480	1.66	4.8	9	0.317	0.346
実施例 3	(I-3)	3970	0.62	2.6	13	0.267	0.287
参考例 4	(I-10)	3820	0.81	2.6	10	0.176	0.195
	(I-27)	6890	1.69	4.3	8	0.202	0.301
	(I-3)	6420	1.34	3.8	9	0.220	0.359
比較例 1	(I-27)	6590	1.51	2.4	5	0.412	0.514
比較例 2	(I-3)	2330	0.26	1.0	12	0.336	0.402
比較例 3	(HB-1)	1290	0.38	1.5	13	0.345	0.354

[0075] The instantiation compound (I-27) was made into the benzo thioxanthene derivative (D-2) which shows a dope fluorochrome in the following structure expressions as a host material of example 2 luminous layer, and also it is [0076] like an example 1.

[Formula 21]

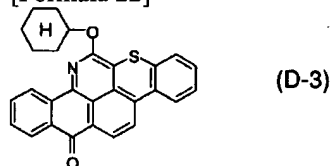


[0077] It was alike, it carried out and the element was produced. The luminescence property of an element is shown in Table -7. EL spectrum is shown in drawing 6 . The luminescent color was white.

It considered as the azabenzthioxanthene derivative (D-3) which shows a dope fluorochrome [ in / the field of 15nm of thickness by the side of an electron hole blocking layer / for a perylene ] in the following structure expressions as a host material of example 3 luminous layer as a dope fluorochrome / in / the field of 15nm of thickness by the side of an electron hole transporting bed / for an instantiation compound (I-3) ], and also the element was produced like the example 1.

[0078]

[Formula 22]



[0079] The luminescence property of an element is shown in Table -7.

Voltage is changed for the element produced in the example 4 example 1, an intensity level is changed, an emission spectrum is

measured, and the result which asked for the chromaticity coordinate is shown in Table -8. Although the chromaticity-coordinate value was changed a little, it was the grade in which all are white luminescence fields and no problem is practically.

[0080]

[Table 8]

表-8

電圧 [V]	輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	CIE色度座標	
		x	y
8	109	0.363	0.412
10	720	0.358	0.408
14	9955	0.345	0.393

[0081] Into example of reference 4 luminous-layer material, it used and an instantiation compound (I-10) and (I-27) (I-3) the others which are not doped to a luminous layer produced the element like the example 1. The luminescence property of these elements is shown in Table -7. All were the luminescent color of blue and a bluish green color. The chromaticity-coordinate value calculated from the fluorescence spectrum in the solution of the dope coloring matter used in the chromaticity coordinate and examples 1-3 of the element which is not these-doped is shown in drawing 7.

[0082] An example of comparison 1 electron-hole blocking layer was not prepared, but thickness of an electronic transporting bed was set to 45nm, and also the element was produced like the example 2. The luminescence property of this element is shown in Table -7. Blue luminescence was not obtained but yellowish green luminescence by which dope coloring matter joined luminescence from 8-hydroxyquinoline complex of the aluminum used as an electronic transporting bed was observed.

An example of comparison 2 electron-hole transporting bed was not prepared, but the thickness was set to 60nm by using luminous layer material as an instantiation compound (I-3), azabenzthioxanthene (D-3) was used as dope coloring matter, and also the element was produced like the example 1. The luminescence property of this element is shown in Table -7. Luminous efficiency was low although white luminescence was obtained.

[0083] Doped a perylene and the benzo thoxanthene (D-2) 1.0 or 0.4% of the weight respectively, and did not prepare an electron hole blocking layer, using the aforementioned compound (HB-1) as an example of comparison 3 blue luminous layer host material, (E-1) was used as an electronic transporting bed, and also the element was produced like the example 1. [ 45nm ] The luminescence property of this element is shown in Table -7. Luminous efficiency was low although white luminescence was obtained.

[0084]

[Effect of the Invention] In order to make the luminous layer which consists of a specific aromatic amine contain specific luminescence coloring matter according to the organic electroluminescence devices of this invention, the element which could attain white luminescence of high luminous efficiency, and improved can be obtained. Therefore, as the object for mount as which the organic electroluminescence devices by this invention can consider the application to the light source (for example, the light source of a copying machine, the back light light source of a liquid crystal display or instruments) and the plotting board which employed the feature as a flat-panel display (for example, the object for OA computers and a flat TV), a multicolor display device, or a field emitter efficiently, an indicator, etc. to be, and high thermal resistance is required especially, and an outdoor-type display device, the technical value is large.

---

[Translation done.]

CLIPPEDIMAGE= JP411329734A

PAT-NO: JP411329734A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11329734 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

PUBN-DATE: November 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SATO, YOSHIHARU

N/A

OGATA, TOMOYUKI

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI CHEMICAL CORP

N/A

APPL-NO: JP10139509

APPL-DATE: May 21, 1998

INT-CL (IPC): H05B033/14;C09K011/06 ;H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white organic electroluminescent element having high luminous efficiency and improved stability.

SOLUTION: This light emitting element comprises at least: a hole transport layer sandwiched between a positive electrode and a negative electrode, a light emitting layer, and a hole blocking layer on a substrate, wherein the light emitting layer contains an aromatic amine compound having a maximum fluorescence wavelength in a range of 400 to 500 nm, the ionization potential of the hole transport layer is larger than that of the light emitting layer by 0.1 eV or more, the ionization potential, of the hole blocking layer is larger than that of the light emitting layer by 0.2 eV or more, and

at least the light  
emitting layer contains a fluorochrome whose maximum  
fluorescent wavelength is  
in a range of 550 to 650 nm.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329734

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14 B
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06 6 2 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22 B
		C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-139509

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月21日

(31) 優先権主張番号 特願平10-57888

(32) 優先日 平10(1998) 3月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 聡司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、且つ安定性の向上した白色有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が400～500 nmの範囲に蛍光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1 eV以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.2 eV以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が550～650 nmの範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子。

1

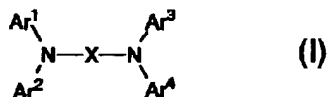
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が400～500nmの範囲に蛍光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が550～650nmの範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子。

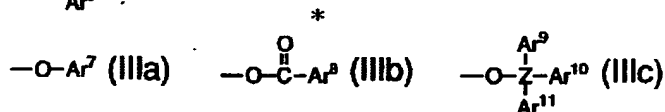
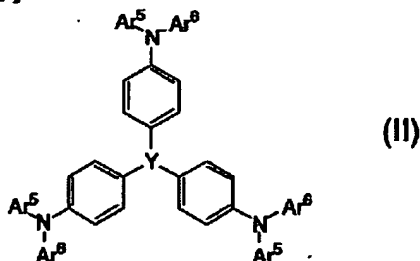
【請求項2】 発光層に含まれる前記芳香族アミン化合物が下記一般式(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

## 【化1】



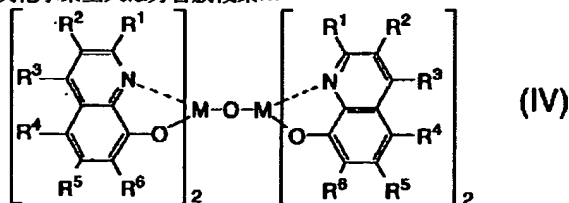
(式中、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、Ar<sup>1</sup>ないしAr<sup>4</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、X及びAr<sup>1</sup>ないしAr<sup>4</sup>の中少なくとも一つは、縮合芳香族環基である)

## 【化2】



(式中、ZはSi、Ge又はSnのいずれかの原子を表わし、Ar<sup>9</sup>及びAr<sup>10</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

## 【化5】



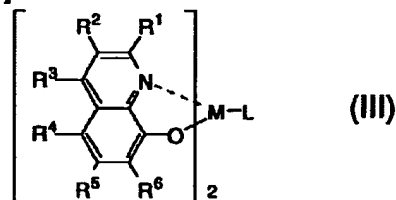
(式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示し、Lは下記一般式(IIIa)、(IIIb)又は、(IIIc)のいずれかの基を表わす)

\* (式中、Yは窒素原子又は1, 3, 5一位に置換するベンゼン環を表わし、Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【請求項3】 発光層に含まれる前記蛍光色素の量が0.1～10重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 正孔阻止層が、下記一般式(III)若しくは(IV)で表わされる金属錯体、下記構造式(V)を少なくとも一個含むトリアゾール誘導体又は下記一般式(VI)で表わされるスチリル化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【化3】



20

(式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示し、Lは下記一般式(IIIa)、(IIIb)又は、(IIIc)のいずれかの基を表わす)

30

## 【化4】

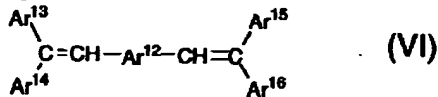
3

ルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示す)

【化6】



【化7】



(式中、 $Ar^{12}$ は、各々、置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、 $Ar^{13}$ ないし $Ar^{16}$ は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【請求項5】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 正孔阻止層の膜厚が、0.5~30nmの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 正孔輸送層が芳香族アミン化合物により形成されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子に関する。詳しくは、特定の芳香族アミンを含有する発光層に特定の蛍光色素をドーブした有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光素子は、高い発光効率の白色発光が達成でき、また安定性が向上しているので、フラットパネル・ディスプレイやマルチカラー表示素子、或いは面発光体としての特徴を生かした光源等への応用が期待される。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII~VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

4

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)により、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年)、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕(Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年 他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys, 30巻, L1938頁, 1991年)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

30 【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子を用いて、多色又はフルカラー表示が可能な表示素子を作製するためには、二つの方法が考えられている。一つは、青色の光を発光させることのできる有機電界発光素子を励起光源として、緑及び赤の蛍光材料による蛍光変換を用いる方法である(Proc. 15th Int. Display Research Conference, 269頁, 1995年)。もう一つは、白色発光が可能な有機電界発光素子とカラーフィルターを組み合わせる方式である(特開平7-142169号公報)。

【0006】前者の青色発光と蛍光変換の組み合わせによる多色化、フルカラー化方式においては、青色有機電界発光素子の性能、特に、駆動時の寿命が問題である。これまでのところ、青色発光素子に関しては初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で、8000時間の寿命が報告されているが(Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, ed. R. H. Mauch and H. E. Gumlich, p. 95, Wissenschaft und Technik Verlag,

Berlin)、蛍光変換によるロスや要求される実用輝度 $300\text{cd/m}^2$ を考えると、寿命が不十分なのが現状である。

【0007】後者の白色有機電界発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方式では、白色発光の発光効率が問題であった(第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集、19p-H-6、992頁、1994年;第56回応用物理学会学術講演会講演予稿集、28p-V-7、1028頁、1995年)。白色発光に対しては、多色化、フルカラー化への要求以外に、白色発光そのものを表示光としたり、液晶ディスプレイ等のバックライトに使用するニーズもあり、その波及効果は大きいと言える。従って、表示素子の基本とでも言うべき白色発光に対しては、更なる改良検討が望まれている。

【0008】白色発光を達成するために、これまで、青色発光層、緑色発光層及び赤色発光層を積層する方式(特開平6-207170号公報;同平7-142169号公報)が開示されているが、駆動に伴う白色E.L.スペクトルの変化による色ずれや、再結晶ゾーンが複数の層に跨がるために発光効率が低いという問題点があった。この点を解決するために、青、緑、赤の各蛍光色素を発光層中に同時にドーピングすることが考えられ、塗布型ポリマーでは塗布液調整の段階で各色の蛍光色素を混合することにより容易に白色が得られるが( Appl. Phys. Lett., 64巻, 815頁, 1994年)、ポリマーの場合、不純物の制御が困難なため発光効率及び駆動安定性が実用には遠いのが現状である。低分子を用いた真空蒸着法により各色の蛍光色素を発光層ホスト中にドーピングすることは可能であるが、同時に多数の蒸着源の蒸着速度を制御して各蛍光色素のドーピング量を調整するので、実際の生産を考えると非常に困難であると言わざるを得ない。

【0009】上述の様に、白色発光素子に対しては、出来るだけ単純な層構成、例えば、発光層は単層で、且つ、発光効率が高く、白色の色ずれが起きにくく、しかも、駆動時に安定な特性が求められている。本発明は、発光効率が高く、且つ安定性の向上した白色有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる実状に鑑み鋭意検討した結果、特定の芳香族アミンを含有する発光層に特定の蛍光色素をドーピングさせ、且つ正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層のイオン化ポテンシャルの相対関係を特定することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が $400\sim 500\text{nm}$ の範囲に蛍

光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより $0.1\text{eV}$ 以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより $0.2\text{eV}$ 以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が $550\sim 650\text{nm}$ の範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子にある。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0013】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、 $60\%$ 以上、好ましくは $80\%$ 以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、 $5\sim 1000\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 500\text{nm}$ 程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層す



ることも可能である。

【0014】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、且つ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、Tgとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0015】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される二個以上の第三級アミンを含み二個以上の縮合芳香族環が素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号明細書)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号明細書)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ヒレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族第三級アミン単位を連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で第三級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0016】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55~57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0017】上記の正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を一種又は二種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等の添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0018】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4を形成する場合、更に、アクセプターとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0019】陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。こ

の目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-*p*-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-*p*-フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年)が報告されている。

【0020】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる:

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5,10,15,20-テトラ(4-ヒリジル)-21H,23H-ポルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニン

【0021】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0022】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽

極2から注入された正孔輸送層を通過して輸送された正孔と、陰極8から注入された正孔阻止層6を通過して輸送された電子を効率よく再結合させることにより白色発光する化合物より形成される。そのためには、正孔輸送性と電子輸送性の両方を兼ね備え、しかも正孔移動度及び電子移動度が大きく、更に安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0023】本発明においては、発光層は、薄膜状態での蛍光極大波長が400~500nmの範囲にある芳香族アミン化合物をホスト材料として、分散状態又は希薄溶液状態における蛍光極大波長が550~650nmの範囲にある蛍光色素を、上記ホスト材料に対して0.1~10重量%含有させることにより、高効率の白色発光を可能とすることができる。このことを図4に示すCIE色度座標図(JISZ8701)を用いて説明する。白色発光は図中のWで示す白色点( $x=y=1/3$ )を中心とする領域で表わされる。400~500nmに蛍光極大波長を有する青色ホスト材料の発光は、図4では青緑、青、青紫の領域に位置する。一方、蛍光極大波長が550~650nmのドーピング用蛍光色素の発光は、図中の黄緑、黄、橙、赤の領域に対応する。例えば、青紫色発光のホスト材料としてa点のものを使う場合、ドーパ色素としてb点のものを組み合わせると、加法混色によりab線で表わされる色が達成され、ドーパ量を調整することで白色領域の発光が得られる。同様に、青色ホスト材料としてc点のものとドーパ色素としてd点のものを選べば、白色領域を幅広く横切るcd線が得られ、ドーピング濃度依存に緩やかに依存する白色発光素子が達成される。ef線、ef'線についても同様である。

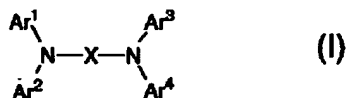
【0024】本発明においては、上記の条件を満たす青色ホスト材料として蛍光性芳香族アミン化合物を用いる。従来も、芳香族アミン化合物を正孔輸送性の発光層として用いる試みはなされているが、正孔輸送層を陽極との間に設けなかったり(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L917頁, 1993年)、発光層のイオン化ポテンシャルが正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより高かったり(Jpn. J. Appl. Phys., 35巻, 4819頁, 1996年)したために、素子の発光効率も低く、また、安定性の低い青色発光素子しか得られていなかった。本発明においては、正孔輸送性の芳香族アミン化合物を発光層として有効に用いるために、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上小さいイオン化ポテンシャルを有する蛍光性芳香族アミンを用いることが好適であることを見出した。この素子構造により、素子通電時の発光層における正孔濃度を高めることと、発光層内での再結合によるエキシトンの陽極での消光を防止することが同時に達成される。

【0025】本発明の有機電界発光素子における発光層材料として、正孔輸送層とのイオン化ポテンシャルの関係を満たす限りにおいて芳香族アミン化合物に更なる制限はないが、発光層の結晶化防止、熱安定性を考慮すると高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有することが望ましい。高いT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン化合物として、少なくとも一つの縮合芳香族環基を置換基として有する第三級窒素原子を含有することが有用である。このことから、発光層に含まれる芳香族アミンが下記一般式(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物から選ばれ

ることが更に好ましい。

【0026】

【化8】



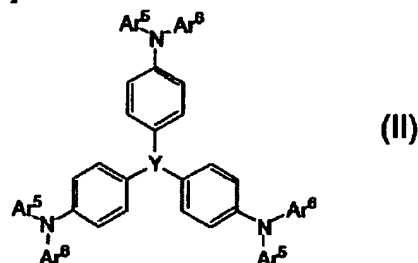
【0027】前記一般式(I)において、好ましくは、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビナフチル、フルオレン環、フェナントレン環、ビレン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ビビリジル環、ビフェニルを示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0028】Ar<sup>1</sup>ないしAr<sup>4</sup>は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビレニル基、ビリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

ルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0029】

【化9】



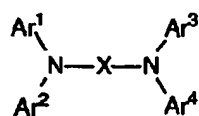
【0030】前記一般式(II)において、Yは窒素原子又は1, 3, 5-位に置換する三価のベンゼン環から選ばれる。Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビレニル基、ビリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基；ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。







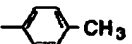

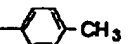

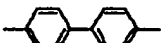

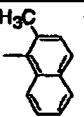

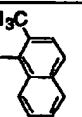
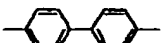

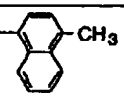

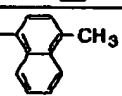
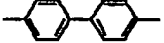

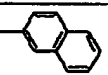


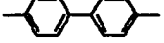
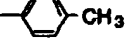
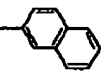
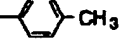


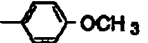

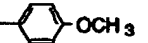

【0031】本発明においては、前記一般式(I)又は一般式(II)に示す分子構造により、T<sub>g</sub>を85℃以上とすることができ、この耐熱性の向上により容易には結晶化しない非晶質薄膜を与えることが可能であり、正孔輸送層や電子輸送層等との間における分子の相互拡散を85℃以上の高温下でも十分に抑制することが出来る。また、イオン化ポテンシャルも正孔輸送層のそれより0.1eV以上小さくすることができ、また、400～500nmの波長領域に蛍光極大を有する発光層が設計できる。前記一般式(I)及び(II)で表わされる芳香族アミン化合物の好ましい具体例を表1ないし表5に示すが、これらに限定されるものではない。

【0032】

【表1】

表-1



番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-1)					
(I-2)					
(I-3)					
(I-4)					
(I-5)					
(I-6)					
(I-7)					



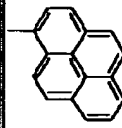

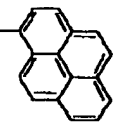
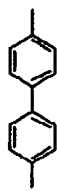

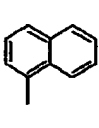

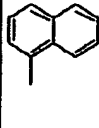
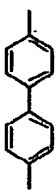

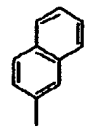

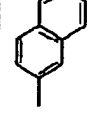
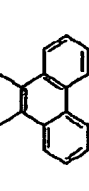

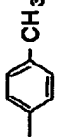
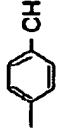
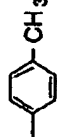
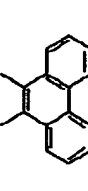

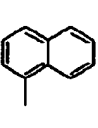

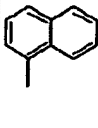
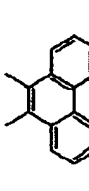
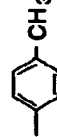
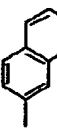
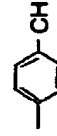
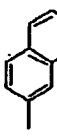


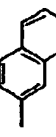
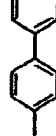
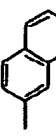
【0033】

\* \* 【表2】

表-2

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-8)					
(I-9)					
(I-10)					
(I-11)					
(I-12)					
(I-13)					
(I-14)					

表-3

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-15)					
(I-16)					
(I-17)					
(I-18)					
(I-19)					
(I-20)					
(I-21)					

19

20

表-4

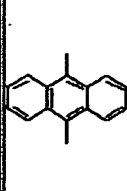




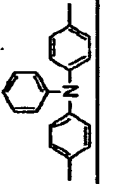




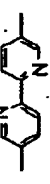




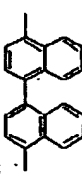




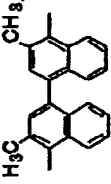




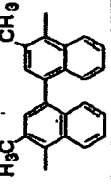




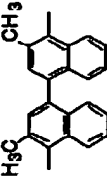




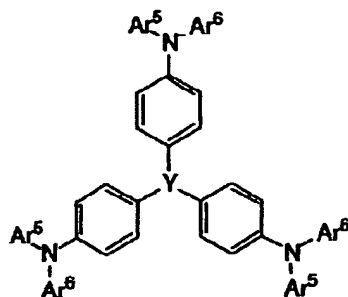
番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(1-22)					
(1-23)					
(1-24)					
(1-25)					
(1-26)					
(1-27)					
(1-28)					

表-5



番号	Ar <sup>5</sup>	Ar <sup>6</sup>	Y
(II-1)			
(II-2)			
(II-3)			
(II-4)			
(II-5)			
(II-6)			
(II-7)			
(II-8)			
(II-9)			
(II-10)			
(II-11)			

【0037】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。前記芳香族アミン化合物をホスト材料として、発光層にドーパされる蛍光色素としては、分散状態又は希薄溶液状態における蛍光極大波長が550～650nmの範囲にある蛍光色素であればよい。ここで分散状態又は希薄溶液状態は蛍光色素の濃度消光が起こらない濃度範囲を意味し、通常は10重量%以下である。黄緑から黄色の蛍光を有する色素としては、例えば、ルブレンを代表とするナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、ペリミドン誘導体（特開平4-320485号公報）、橙色蛍光色素としては、ベンゾチオキサンテン誘導体（特開平5-222362号公報）、DCM色素（特開\*50

\*昭63-264692号公報）、ローダミン色素等が、赤色蛍光色素としては、アザベンゾチオキサンテン誘導体（特開平9-88172号明細書）、フェノキサゾン、DCJ色素（Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2nd 1992年, 536頁）、ルモゲンフレッド等のペリレン顔料等が挙げられる。上記の蛍光色素を青色ホスト材料に0.1～10重量%の濃度範囲においてドーパすることで、ホスト材料からの発光にドーパ色素からの発光を加えることにより所望の白色発光を得ることができる。

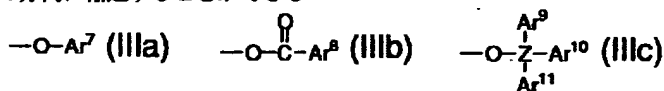
【0038】白色のバランスを採るために、また、発光効率を向上させるために、400～500nmに蛍光極大波長を希薄状態で有する蛍光色素を更にドーパして加



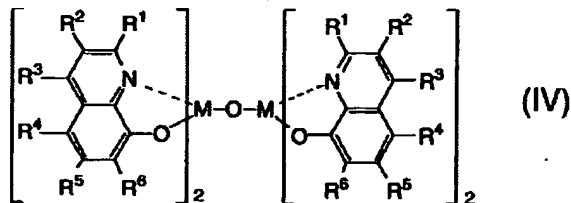
えることも有効である。この目的に用いられるドーパ色素としては、例えば、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）、クマリン誘導体、ナフタル酸イミド誘導体（特開平4-320486号公報）、芳香族アミン誘導体（特開平8-199162号公報）等が挙げられる。これらのドーパ色素が、宿主材料に含有される割合は0.1~10重量%の範囲にあることが好ましい。上記400~500nmの蛍光色素は発光層中に均一にドーパされてもよいし、部分的にドーパされてもよい。真空蒸着法で上記のドーピングを行う方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。尚、上記のドーピング濃度範囲内であれば、宿主材料のイオン化ポテンシャルがドーピングにより変化することはない。

【0039】上記各ドーパントが発光層中にドーパされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーパされるが、膜厚方向において濃度分布があったり、発光層に部分的にドーパされても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーパしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーパしてもよい。発光層5は、正孔輸送層4と同様にして塗布法或いは真空蒸着法により正孔輸送層4上に積層することにより形成される。但し、塗布法の場合には既に薄膜形成されている正孔輸送層を溶解させない溶媒を使用する必要がある。発光層5の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0040】発光層5の上には正孔阻止層6が設けられる。正孔阻止層6は、発光層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる\*



【0044】（式中、ZはSi、Ge又はSnのいずれかの原子を表わし、Ar<sup>9</sup>又はAr<sup>10</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす）

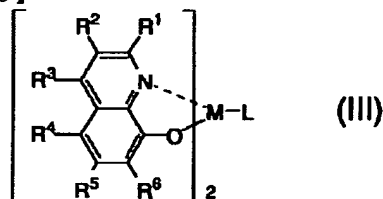


【0046】（式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル★50

\*化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、及び、正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きいイオン化ポテンシャルの値を有する必要がある。正孔輸送層は電子輸送能力を持たない材料で構成されることから、正孔阻止層は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、以下の一般式(III)で表わされる混合配位子錯体、

【0041】

【化10】



【0042】（式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示し、Lは以下に示す一般式(IIIa)、(IIIb)又は(IIIc)のいずれかの基を表わす）

【0043】

【化11】

※以下の一般式(IV)で表わされる二核金属錯体、

【0045】

【化12】

★基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示す）

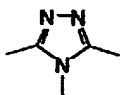
以下の構造式(IV)で示される1,2,4-トリアゾー

25

ル環を少なくとも一個有する化合物、

【0047】

【化13】

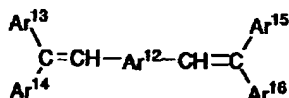


(V)

【0048】以下の一般式 (V) で示されるスチリル化合物が挙げられる。

【0049】

【化14】



(VI)

【0050】(式中、 $Ar^{12}$ は、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、 $Ar^{13}$ ないし $Ar^{16}$ は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表わす)

前記一般式 (III) で示される混合配位子錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (フェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト (オルト-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (メタ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 4-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 4, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム

26

ム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルゲルマノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリス (4, 4, -ビフェニル) シラノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (フェノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリス (4, 4-ビフェニル) シラノラト) ガリウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウムが挙げられる。

【0051】前記一般式 (IV) で表わされる二核金属錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム、ビス (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム-μ-オキソ-ビス- (5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム

27

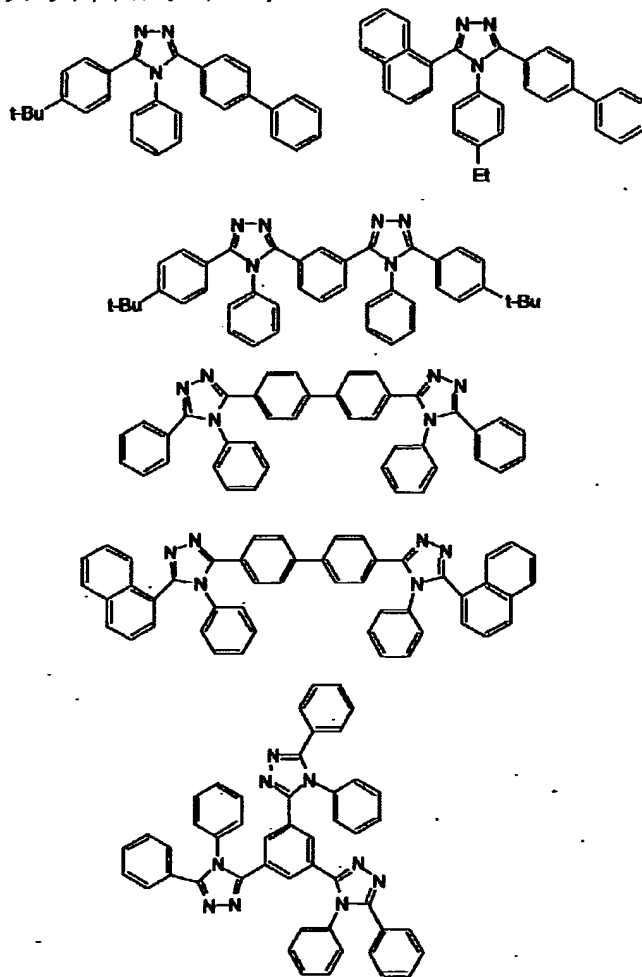
ノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ \*

28

\*-オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムが挙げられる。前記構造式(V)で表わされる1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも一個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0052】

【化15】

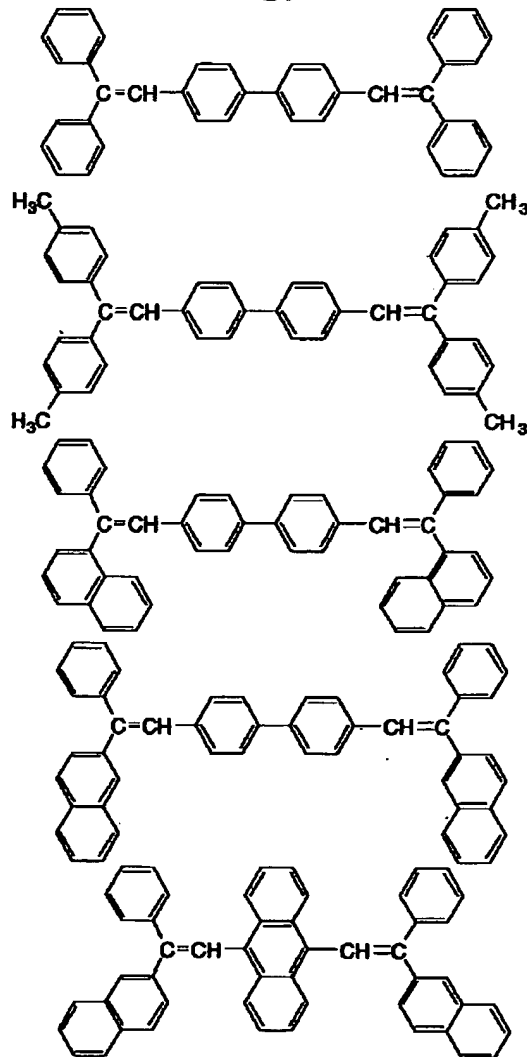


【0053】前記一般式(VI)で表わされるスチリル化合物の具体例としては、例えば以下に構造式を示すジスチリルビフェニル誘導体が挙げられる。

【0054】

【化16】

29



【0055】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～30nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を更に向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層は、発光層での再結合により生成するエキシトンが拡散して陰極8で消光されるのを防ぐ効果を有する。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0056】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322

30

362号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ジスチリルビフェニル誘導体（特開平3-231970号公報）、シロール誘導体（特開平9-87616号公報）、3又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体（Appl. Phys. Lett., 71巻, 3338頁, 1997年）、ベンズオキサゾール金属錯体（特開平6-336586号公報）、ベンゾチアゾール金属錯体（特開平9-279134号公報）、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号明細書）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノジイミン（Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年）、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層7の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0057】陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0058】更に、陰極と発光層又は電子輸送層の界面にLiF、Li<sub>2</sub>O等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類ハロゲン化物等の極薄膜（0.1～5nm）を挿入することは、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年；特開平9-86662号明細書）。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、銅、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0059】尚、図1とは逆の構造、即ち、基板上に陰極8、電子輸送層7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い二枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。本発明の有機電界発光素子によれば、発光効率が高く、安定性に優れた白色発光が得られ、直視型の表示素子として有用であるばかりでなく、バックライト光源としても機能し、更には、カラーフィ

ルタと組み合わせることによりフルカラー表示素子を作製することも可能である。

#### 【0060】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 参考例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。例示化合物(I-3)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、200～260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空\*

\*度は $1.8 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.3 nm/秒で膜厚82 nmの一様で透明な膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.06 eVの値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ(波長 350 nm)で励起して測定した蛍光波長の極大は465 nmで、青色の蛍光であった。また、例示化合物の粉末試料について、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところTgは93℃と高い値を示した。同様にして、他の例示化合物についてイオン化ポテンシャル、蛍光極大波長、Tgを測定した結果を表-6に示す。

#### 【0061】

#### 【表6】

表-6

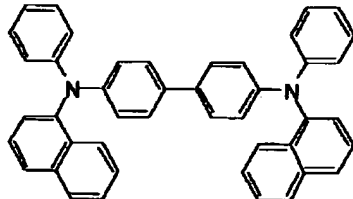
化合物番号	イオン化ポテンシャル [eV]	蛍光極大波長 [nm]	Tg [℃]
I-3	5.06	465	93
I-5	5.08	445	88
I-10	5.00	450	146
I-27	5.09	470	142
I-28	5.05	480	120

#### 【0062】参考例2

正孔輸送層の材料としては、例示化合物(I-3)に代えて、以下に示す4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(H-1)を蒸着源と

#### 【0063】

#### 【化17】



(H-1)

【0064】した他は参考例1と同様にして蒸着膜を作製した。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.25 eVの値を示した。

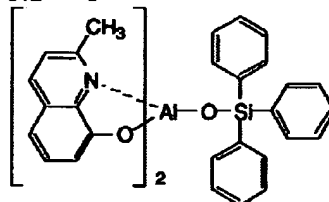
#### 参考例3

正孔阻止層の材料として、例示化合物(I-3)に代えて、下記に示すビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を蒸着源とした他は参考例1と同様にして蒸着膜を

※作製した。

#### 【0065】

#### 【化18】



(HB-1)

【0066】この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定した結果、5.51 eVであった。

#### 40 実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120 nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2 mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内

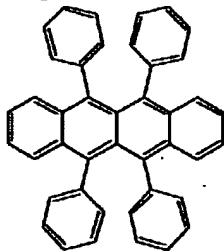
33

に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0067】正孔輸送層材料として、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H-1)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、275~280℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度0.3 nm/秒で膜厚60 nmの正孔輸送層4を得た。次に、発光層5を、例示化合物(I-10)をホスト材料として、下記に構造式を示すルブレン(D-1)をドーパ蛍光色素として、二元同時蒸着法により、上記正孔輸送層4の上に蒸着を行った。

【0068】

【化19】



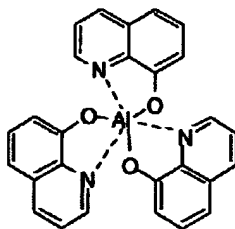
(D-1)

【0069】この時の例示化合物(I-10)の坩堝温度は320~330℃の範囲で、ルブレンの坩堝温度は200℃で制御した。蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) で、ホスト材料の蒸着速度0.2 nm/秒で、膜厚は30 nmであった。この時、最初の膜厚15 nmの領域で、ルブレン坩堝のシャッターを開けずにドーパしない領域とし、後半の15 nmの領域ではルブレンがホスト材料に対して0.4重量%となるようにした。続いて、正孔阻止層6の材料として、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を上記発光層5の上に同様にして蒸着を行った。この時の坩堝の温度は180~190℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $8.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度0.5 nm/秒で、膜厚は20 nmであった。更に、電子輸送層7の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E-1)を上記正孔阻止層6の上に同様にして蒸着を行った。

【0070】

【化20】

34



(E-1)

【0071】この時の坩堝の温度は300~310℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $8.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度0.3 nm/秒で、膜厚は25 nmであった。上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0072】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2 mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極8として、まず、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.04 nm/秒、真空度 $5.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5 nm/秒、真空度 $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40 nmのアルミニウム層を形成した。更に、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートを用いて加熱して、蒸着速度0.4 nm/秒、真空度 $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40 nmの銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の三層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0073】以上の様にして、2 mm×2 mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-7に示す。表-7において、発光輝度は250 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での値、発光効率率は100 cd/m<sup>2</sup>での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100 cd/m<sup>2</sup>での値を各々示す。CIE色度座標値(JIS Z8701)を合わせて示す。ELスペクトルを図5に示す。発光色は白色であった。この素子は長期間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。

【0074】

【表7】

表-7

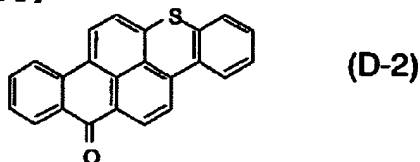
	発光層材料	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	CIE 色度座標	
						x	y
実施例 1	(I-10)	9955	2.88	7.3	8	0.358	0.408
実施例 2	(I-27)	8480	1.66	4.8	9	0.317	0.346
実施例 3	(I-3)	3970	0.62	2.6	13	0.267	0.287
参考例 4	(I-10)	3820	0.81	2.6	10	0.176	0.195
	(I-27)	6890	1.69	4.3	8	0.202	0.301
	(I-3)	6420	1.34	3.8	9	0.220	0.359
比較例 1	(I-27)	6590	1.51	2.4 -	5	0.412	0.514
比較例 2	(I-3)	2330	0.26	1.0	12	0.336	0.402
比較例 3	(HB-1)	1290	0.38	1.5	13	0.345	0.354

## 【0075】実施例2

発光層のホスト材料として例示化合物 (I-27) を、  
ドーパ蛍光色素を以下の構造式に示すベンゾチオキサン  
テン誘導体 (D-2) とした他は実施例 1 と同様

【0076】

【化21】



【0077】にして素子を作製した。素子の発光特性を  
表-7に示す。ELスペクトルを図6に示す。発光色は  
白色であった。

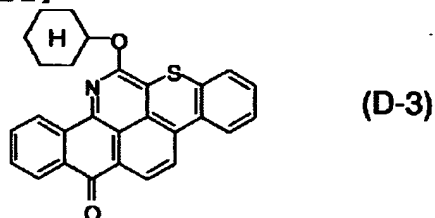
## 実施例3

発光層のホスト材料として例示化合物 (I-3) を、正  
孔輸送層側の膜厚 15 nm の領域におけるドーパ蛍光色  
素としてペリレンを、正孔阻止層側の膜厚 15 nm の領  
域におけるドーパ蛍光色素を以下の構造式に示すアザベ\*

\*ベンゾチオキサンテン誘導体 (D-3) とした他は実施例  
1 と同様にして素子を作製した。

【0078】

【化22】



【0079】素子の発光特性を表-7に示す。

## 実施例4

実施例1で作製した素子を、電圧を変えて輝度レベルを  
変化させて発光スペクトルを測定し、色度座標を求めた  
結果を表-8に示す。色度座標値は若干変動するが、い  
ずれも白色発光領域であり、実用上は問題のない程度で  
あった。

【0080】

【表8】

表-8

電圧 [V]	輝度 [ $\text{cd/m}^2$ ]	CIE色度座標	
		x	y
8	109	0.363	0.412
10	720	0.358	0.408
14	9955	0.345	0.393

## 【0081】参考例4

発光層材料に例示化合物(I-10)、(I-27)及び(I-3)を用い、発光層にドーパしない他は実施例1と同様にして素子を作製した。これらの素子の発光特性を表-7に示す。いずれも青色、青緑色の発光色であった。これらドーパしない素子の色度座標と実施例1〜3で用いたドーパ色素の溶液での蛍光スペクトルから求めた色度座標値を図7に示す。

## 【0082】比較例1

正孔阻止層を設けず、電子輸送層の膜厚を45nmとし、  
他は実施例2と同様に素子を作製した。この素子の発  
光特性を表-7に示す。青色発光は得られず、電子輸  
送層として用いたアルミニウムの8-ヒドロキシキノ  
リン錯体からの発光にドーパ色素が加わった黄緑色  
発光が観測された。

## 比較例2

正孔輸送層を設けず、発光層材料を例示化合物(I-  
3)として、その膜厚を60nmとし、ドーパ色素と  
してアザベンゾチオキサンテン(D-3)を用いた他は  
実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の  
発光特性を表-7に示す。白色発光は得られたもの  
の発光効率は低かった。

## 【0083】比較例3

青色発光層ホスト材料として前記化合物(HB-1)を  
用い、ペリレンとベンゾチオキサンテン(D-2)を  
各々1.0、0.4重量%ドーパし、正孔阻止層を設  
けず電子輸送層として45nmの(E-1)を用いた  
他は実施例1と同様にして素子を作製した。この  
素子の発光特性を表-7に示す。白色発光は得られ  
たものの発光効率は低かった。

## 【0084】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、  
特定の芳香族アミンからなる発光層に特定の発光色  
素を含\*

\*有させるために、高い発光効率の白色発光が達成  
でき、また安定性の向上した素子を得ることができる。  
従って、本発明による有機電界発光素子はフラット  
パネルディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁  
掛けテレビ)やマルチカラー表示素子、或いは面  
発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複  
写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバック  
ライト光源)、表示板、標識等への応用が考えられ、  
特に、高耐熱性が要求される車載用、屋外用表  
示素子としては、その技術的価値は大きいもので  
ある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図4】加法混色の概念を示したCIE色度座標図。

【図5】実施例1の有機電界発光素子からの発光スペクトル。

【図6】実施例2の有機電界発光素子からの発光スペクトル。

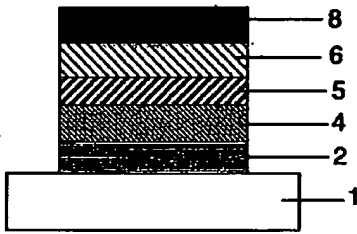
【図7】実施例1〜3に用いたホスト及びドーパ色素からの発光のCIE色度座標図。

## 【符号の説明】

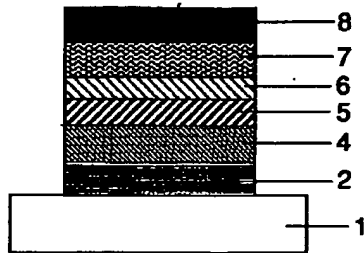
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極



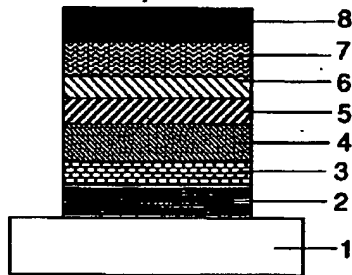
【図1】



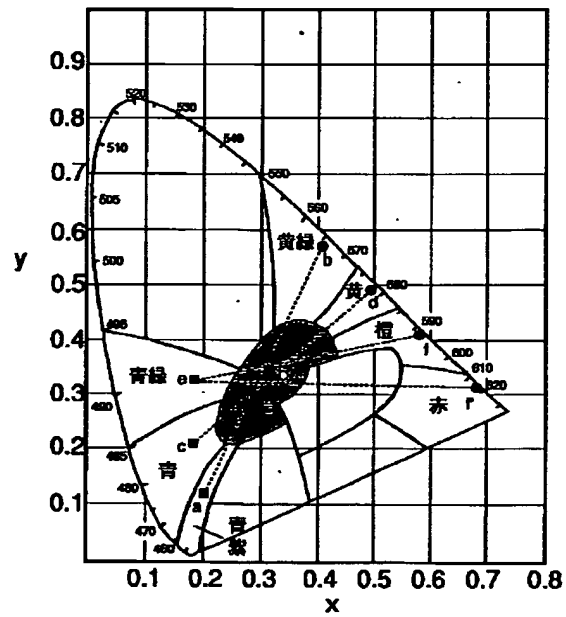
【図2】



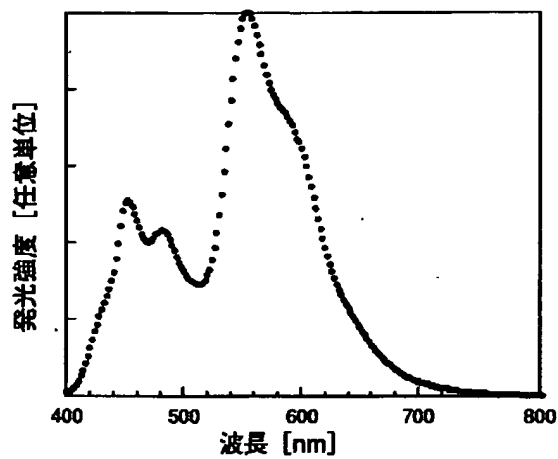
【図3】



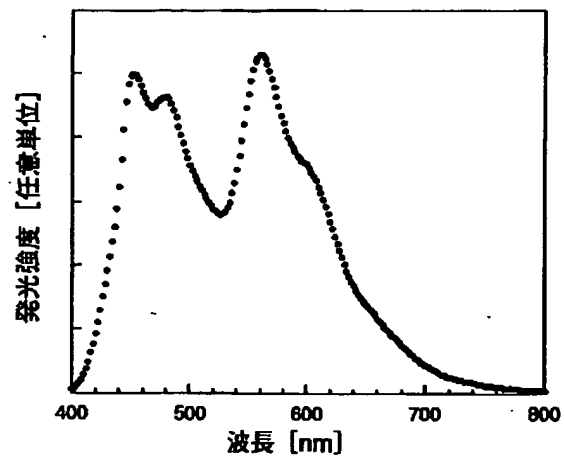
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

